

THERMAL RECORDING MATERIAL

Patent number: JP10193801
Publication date: 1998-07-28
Inventor: NOMURA KIMIATSU; YANAGIHARA NAOTO
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: B41M5/30; B41M5/28; G03C1/52; G03C1/58
- european:
Application number: JP19960358756 19961228
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP10193801

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide preserving properties and light fastness of an image by providing a thermal recording layer that contains a diazo compound and a coupler that colors by thermally reacting to the compound on a supporting body and containing a type of a specified pyrazolone compound as the coupler.

SOLUTION: A thermal recording layer that contains a diazo compound that is expressed by $\text{Ar-N}^{<2+>}\text{X}^{<->}$ (where, Ar represents an aromatic part, $\text{X}^{<->}$ represents acid anion) and a coupler that colors by thermally reacting to the diazo compound, is provided. As the coupler contained in the thermal recording layer, a type of pyrazolone compound is contained. However, R in formula I represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group and formula II (where, $\text{R}^{<2>}$ in a substituent expressed by R indicates an alkyl group; $\text{R}^{<3>}$ and $\text{R}^{<4>}$ indicate a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, respectively). $\text{R}^{<1>}$ in formula I represents an alkyl group, an aryl group, an alkoxy carbonyl group, and carbamoyl group.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-193801

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/30

B 4 1 M 5/18

1 0 2 T

5/28

G 0 3 C 1/52

B

G 0 3 C 1/52

1/58

1/58

B 4 1 M 5/18

1 0 2 S

1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願平8-358756

(22) 出願日

平成8年(1996)12月28日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 野村 公篤

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 柳原 直人

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

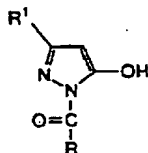
【課題】 高品位のマゼンタ系画像を得ることができ、且つ、地肌白色度の高い優れた生保存性を示し、画像部、非画像部の耐光性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、好ましくはマイクロカプセ

ルに内包されているジアゾ化合物と、カプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、カプラーとして下記一般式(1)で表されるピラゾロン化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

一般式(1)

【化1】



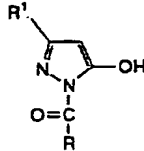
R : 水素原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^2$ 、 $-N(R^3)(R^4)$

R¹ : アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、ジアゾ化合物と、カプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、

該カプラーとして下記一般式(1)で表されるピラゾロ



R: 水素原子、アルキル基、アリール基、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$

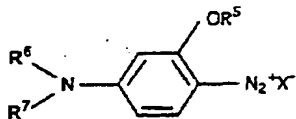
R¹: アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基

ただし、一般式(1)のRで示される置換基中のR²はアルキル基を表し、R³、R⁴はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基を表す。

【請求項2】 前記ジアゾ化合物が下記一般式(2)で表されるジアゾ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

一般式(2)

【化2】



式中、R⁵、R⁶、R⁷はアルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わす。R⁶とR⁷は窒素原子とともに環を形成してもよい。X⁻は酸アニオンを表す。

【請求項3】 前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項1記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジアゾ化合物とカプラーの組み合わせを発色成分として用いる感熱記録材料に関し、特に、記録後の発色色相及び画像部耐光性、非画像部耐光性に優れたジアゾ感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ジアゾ化合物はフェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物などのカプラーと呼ばれる化合物と反応してアゾ染料を形成する。また光照射によって分解し、その活性を失う。この性質を利用して、ジアゾ化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている(日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社(1982)89~117、182~201頁参照)。

ン化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

一般式(1)

【化1】

【0003】最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカプラーを画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第11巻 第4号(1982)290~296頁など)。

【0004】しかしながら、これらの記録材料は、暗所であっても活性なジアゾ化合物が徐々に熱分解して反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。この欠点を改善する目的で、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させ、ジアゾ化合物を水・塩基のような分解を促進させる物質と隔離する方法が提案された。この方法により、記録材料のシェルフライフを飛躍的に向上させることが可能となる(宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第26巻 第2号(1987)115~125頁)。

【0005】室温より高いガラス転移温度を有するマイクロカプセルは、室温におけるカプセル壁が物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すので、熱応答性マイクロカプセルとして、感熱記録材料に使用できる。即ち、支持体上に、ジアゾ化合物を含有した熱応答性マイクロカプセルとカプラーおよび塩基を含有する感熱記録層を塗布した記録材料により、

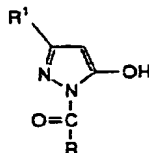
(1)ジアゾ化合物の長期間安定保存ができる。(2)加熱による発色画像形成、(3)光照射による画像定着化が可能となる。

【0006】このような感熱記録材料に於いて、近年多色画像を形成する記録材料(特開平4-135787、同4-144784)のような高機能化が行われている。記録材料の高機能化に伴い、記録前の生保存性、記録後の画像部、非画像部の耐光性の性能向上が望まれている。例えば赤色画像を得る為に環状1,3-ジケトン化合物をカプラーとして用いる方法が提案されている

(特開平2-54250、同2-54251)。しかしながら、これらの方法では上記性能が十分でないという欠点があった。そこで、本発明者らは、上記の欠点を解決するために鋭意検討した結果、カプラーとしてピラゾロン化合物を使用することにより、極めて良好な結果を得られることを見出し本発明に到達した。従って本発明の目的は、生保存性及び画像耐光性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に、ジアゾ化合物と、該ジアゾ化合物と熱時反応して



R: 水素原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^2$ 、 $-N \begin{smallmatrix} R^3 \\ R^4 \end{smallmatrix}$

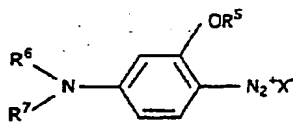
R¹: アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基

ただし、一般式(1)のRで示される置換基中のR²はアルキル基を表し、R³、R⁴はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基を表す。また、前記ジアゾ化合物としては、下記一般式(2)で表されるジアゾ化合物であることが好ましく、前記ジアゾ化合物がマイクロカプセルに内包されていることが好ましい。

一般式(2)

【0008】

【化4】



【0009】式中、R⁵、R⁶、R⁷はアルキル基、アラルキル基またはアリール基を表す。R⁶とR⁷は窒素原子とともに環を形成してもよい。X⁻は酸アニオンを表す。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の感熱記録材料のカプラーとして用いられるピラゾロン化合物は、上記一般式(1)で表されるものであるが、Rは、好ましくは、水素原子、炭素原子数5~7のシクロアルキル基、炭素原子数1~20の分岐を有していてもよい無置換のアルキル基、ハロゲン原

発色するカプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該カプラーとして下記一般式(1)で表されるピラゾロン化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料により達成された。即ち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ジアゾ化合物と、カプラーとを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該カプラーとして下記一般式(1)で表されるピラゾロン化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

一般式(1)

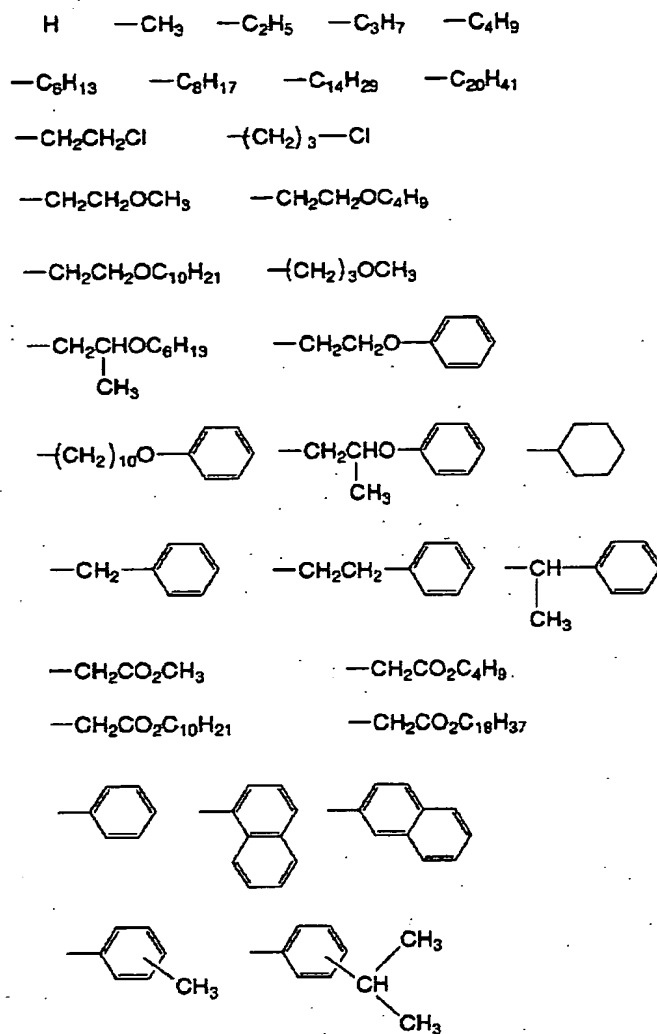
【化3】

子で置換された炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基で置換された炭素原子数2~20のアルキル基、炭素原子数6~10のアリールオキシ基で置換された炭素原子数7~20のアルキル基、炭素原子数2~18のアルコキシカルボニル基で置換された炭素原子数3~19のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基で置換された炭素原子数7~11のアルキル基、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基等が挙げられる。また、R²は、好ましくは、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~8のアルキル基などの置換基が置換されてもよいフェニル基、ナフチル基、炭素原子数1~12のモノアルキルアミノ基、炭素原子数2~24のジアルキルアミノ基、炭素原子数7~18のN-アリール-N-アルキルアミノ基、炭素原子数6~10のモノアリールアミノ基、炭素原子数12~20のジアリールアミノ基等が挙げられる。さらに、R³、R⁴は好ましくは、水素原子、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基等が挙げられる。以下に、Rの具体例を示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0011】

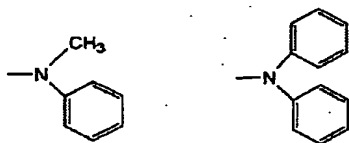
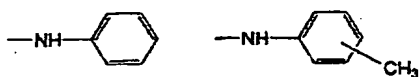
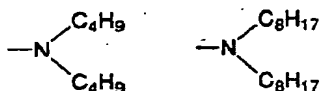
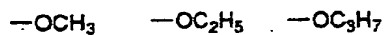
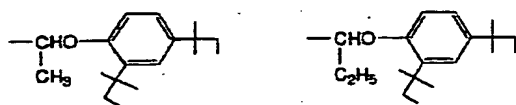
【化5】

R:



【0012】

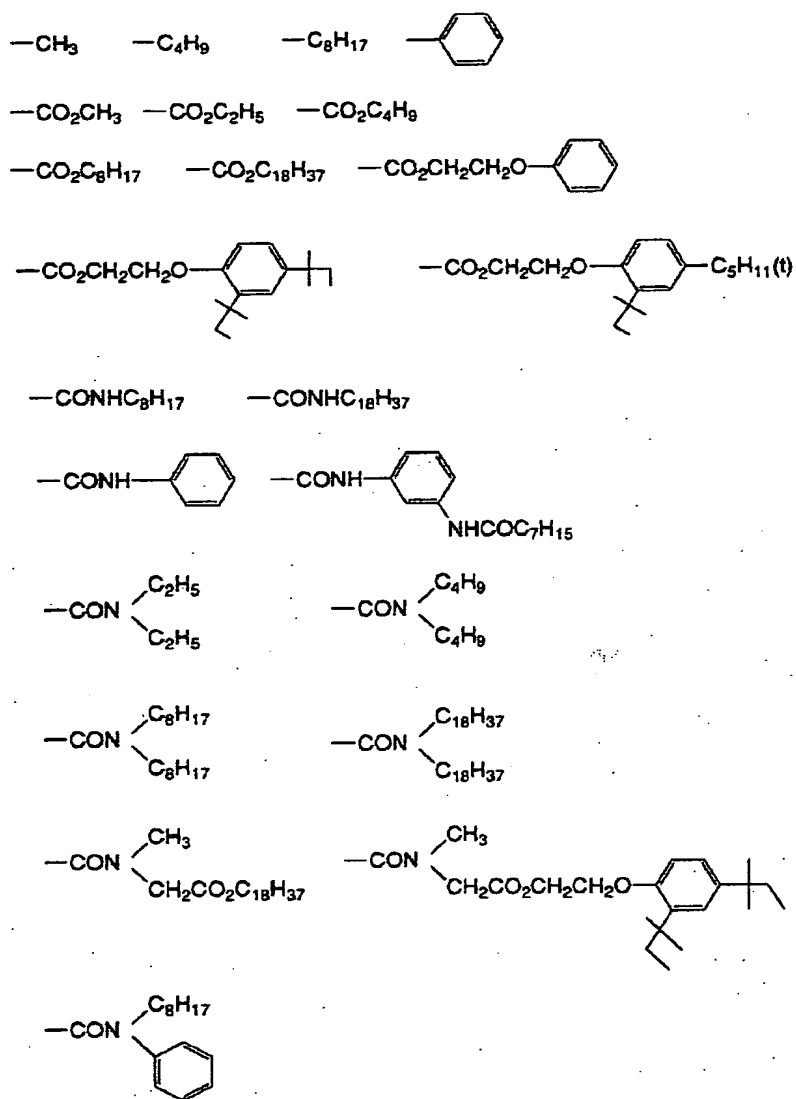
【化6】



【0013】また、 R^1 は、好ましくは、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数2～20のアルコシカルボニル基、炭素原子数2～20のN-アルキルカルバモイル基、炭素原子数7～12のN-アリールカルバモイル基、炭素原子数3～42のN, N'-ジアルキルカルバモイル基、炭素原子数8～32のN-アルキル-N'-アリールカルバモイル基等が挙げられる。以下に、 R^1 の具体例を示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。

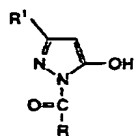
【0014】

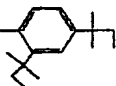
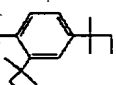





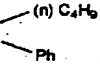
【化7】



【0015】以下に、一般式(1)で表されるピラゾロン化合物の好適な具体例を示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。

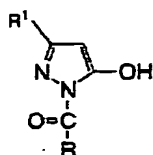
【0016】
【化8】



No.	-R	-R'
B-1	-(n) C ₉ H ₁₉	-CH ₃
B-2	-CH ₂ O CH ₂ CH ₂ O 	-CH ₃
B-3	-(n) C ₇ H ₁₅	-Ph
B-4	-CH ₂ O CH ₂ CH ₂ O 	-Ph
B-5	-(n) C ₉ H ₁₉	-CO ₂ (n) C ₁₈ H ₃₃
B-7	-O (n) C ₄ H ₉	-CO ₂ (n) C ₁₈ H ₃₇
B-8	-NH (n) C ₈ H ₁₇	-CO ₂ (n) C ₁₈ H ₃₇
B-9	-NHPh	-CO ₂ (n)C ₁₈ H ₃₇
B-10	-N 	-CO ₂ (n)C ₁₈ H ₃₇
B-11	-N 	-CO ₂ (n)C ₁₈ H ₃₇
B-12	-(n) C ₇ H ₁₅	-CONH (n) C ₈ H ₁₇
B-13	-O (n) C ₄ H ₉	-CONH (n) C ₁₈ H ₃₇
B-14	-NH (n) C ₈ H ₁₇	-CONH (n) C ₁₈ H ₃₇
B-15	-N 	-CONH (n) C ₁₆ H ₃₃
B-16	-N 	-CONHPh
B-17	-N 	-CON 

【0017】

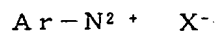
【化9】



No.	-R	-R ¹
B-18	$\text{—N(CH}_3)_2$	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \\ (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \end{cases}$
B-19	$\text{—N(CH}_3)_2$	$\text{—CON} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CO}_2 (n) \text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{cases}$
B-20	$\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ (n)\text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{cases}$
B-21	$\text{—N(C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_{18}\text{H}_{37} \\ (n)\text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{cases}$
B-22	—N(Ph)_2	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \\ (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \end{cases}$
B-23	$\text{—NH(n)C}_8\text{H}_{17}$	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \\ (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \end{cases}$
B-24	$\text{—O(n)C}_4\text{H}_9$	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \\ (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \end{cases}$
B-25	$\text{—(n)C}_7\text{H}_{15}$	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \\ (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \end{cases}$
B-26	—Ph	$\text{—CON} \begin{cases} (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \\ (n)\text{C}_8\text{H}_{17} \end{cases}$

【0018】次に、本発明の感熱記録材料において、前記カプラーと組み合わせて使用されるジアゾ化合物について説明する。

【0019】本発明において用いられるジアゾ化合物は、下記一般式



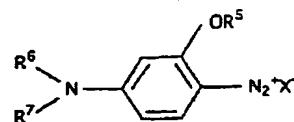
【0020】(式中、Arは芳香族部分を示し、X⁻は酸アニオンを示す)で表される化合物であり、前記カプラーとカップリング反応を起こして発色することができるし、また光によって分解することができる化合物である。これらはAr部分の置換基の位置や種類によって様々な最大吸収波長を持つ。塩を形成するジアゾニウムとしては(A)ジアゾニオ基のp位がアリールチオ基、アルキルチオ基のもの及び(B)ジアゾニオ基のp位に置換アミノ基のものが好ましい。

【0021】(A)の例としては、4-(p-トリルチ

オ)-2, 5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(4-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(2-エチルヘキシルチオ)-2, 5-ジブトキシベンゼンジアゾニウムが好ましい。(B)としては下記一般式(2)で示されるものが好ましい。

【0022】一般式(2)

【化10】



【0023】式中、R⁵、R⁶、R⁷はアルキル基、アラルキル基またはアリール基を表す。R⁶とR⁷は窒素原子とともに環を形成してもよい。X⁻は酸アニオンを表す。

【0024】一般式(2)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 で表される基としては炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数7~21のアラルキル基、炭素原子数6~20のアリール基が好ましく、これらは更に置換基を有していてもよい。

【0025】一般式(2)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 が置換基を有する場合の置換基としてはアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、シアノ基などが挙げられる。

【0026】一般式(2)において、 R^5 、 R^6 、 R^7 の合計の炭素原子数の総和は油溶性の点から12以上が好ましく、特に14以上が好ましい。

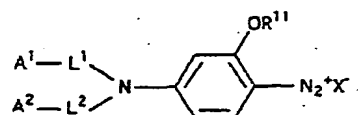
【0027】一般式(2)において、 X^- で表される酸アニオンの酸の具体例としては、例えば、下記の例が挙げられる。

【0028】炭素原子数1から9までのポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素原子数1から9までのポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸等が挙げられる。本発明においては、更に、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズなどを用いて錯化合物を形成させジアゾ化合物を安定化させてもよい。

【0029】一般式(2)のうち発色相記録前の保存性の点からは一般式(3)のものが特に好ましい。

【0030】一般式(3)

【化11】



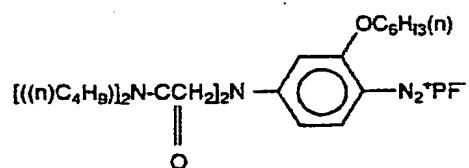
【0031】式中、 R^{11} はアルキル基、アラルキル基、アリール基を表わす。 L^1 及び L^2 はアルキレン基を表わし、 A^1 及び A^2 はアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基を表わす。 L^1 及び L^2 、 A^1 及び A^2 は互いに同一でも異なってもよい。 X^- は酸アニオンを表わす。一般式(3)の好ましいものとしては、 A^1 及び A^2 の少なくともひとつがアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基であるものが挙げられる。

【0032】以下に、前記した本発明のジアゾ化合物の具体例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

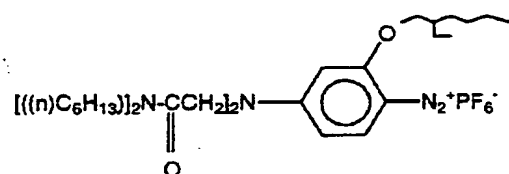
【0033】

【化12】

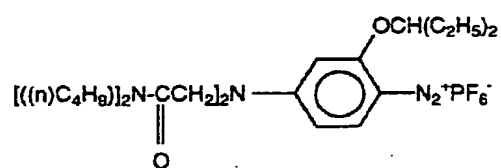
(A-1)



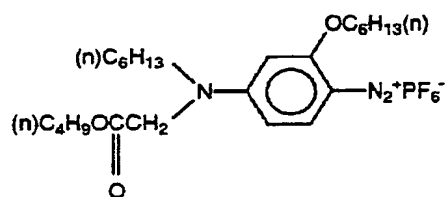
(A-2)



(A-3)



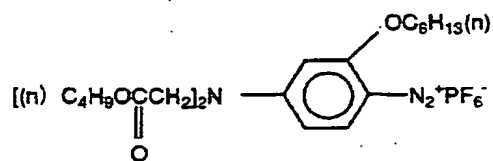
(A-4)



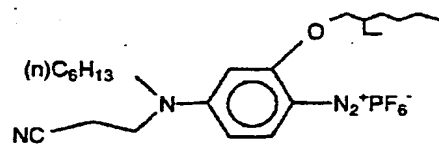
【0034】

【化13】

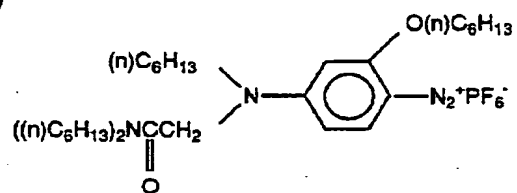
(A-5)



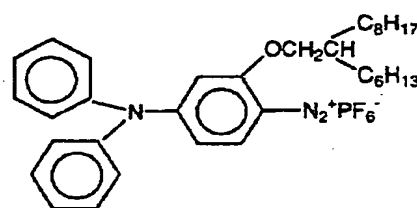
(A-6)



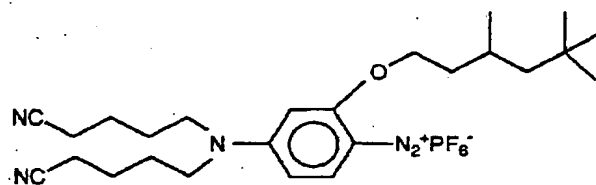
(A-7)



(A-8)



(A-9)



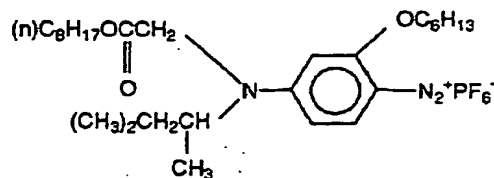
【0035】

【化14】

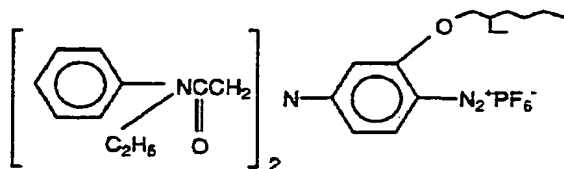
$$\text{(C}_2\text{H}_5\text{OC(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{N}_2^+\text{PF}_6^-$$
CC(C)CCOC1=CC=C(C=C1)N=[N+]([O-])B(F)(F)F
$$[(C_4H_9)_2NC(=O)CH_2CH_2CH_2]_2N-C_6H_3(O(n)C_6H_{17})(N_2^+PF_6^-)$$
COc1ccc(OCCN(CC(=O)OCC)c2ccc(N=[N+]([O-])PF6-)cc2)cc1[illegible]

【化15】

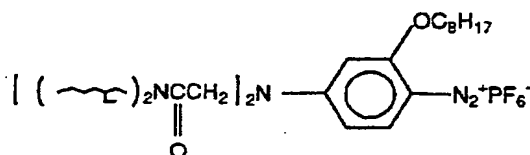
(A-15)



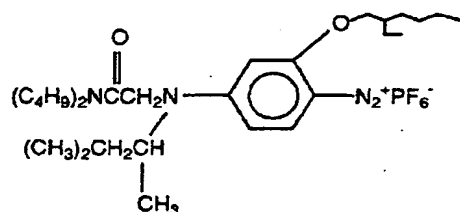
(A-16)



(A-17)



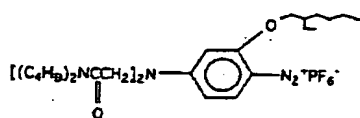
(A-18)



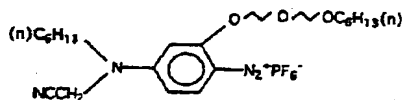
【0037】

【化16】

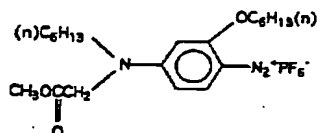
A-19



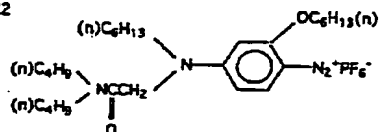
A-20



A-21



A-22



【0038】本発明で使用するジアゾ化合物は、その融点が30℃～200℃のものが好ましいが、取り扱いの

点から50℃～150℃のものが特に好ましい。

【0039】また、本発明においては、感熱記録材料の使用前の生保存性を良好なものとするために、後に詳述する如く、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させることが好ましいが、その際、適当な溶剤に溶解させて用いるため、これらの溶剤に対する適当な溶解度と、低い水溶性とを有していることが好ましい。具体的には、使用する有機溶剤に対して5%以上の溶解度を有すると共に、水に対する溶解度は1%以下であることが好ましい。

【0040】本発明においては、感熱記録層中にジアゾ化合物を0.02～3 g/m²の範囲で含有させることが好ましく、発色濃度の点から、特に0.1～2 g/m²の範囲で含有させることが好ましい。

【0041】一般式(2)で表されるジアゾ化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を併用することも出来る。さらに色相調整等の諸目的に応じて、一般式(2)で表されるジアゾ化合物と既知のジアゾ化合物を併用することも出来るが、一般式(2)で表されるジアゾニウム塩が、使用する全ジアゾ化合物の50重量%以上であることが好ましい。併用するジアゾ化合物のうち、好ましいものを以下に挙げる。

【0042】4-ジアゾ-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-2-ブトキシ-5-クロル-1-ジメチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-メチルベンジルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-エチルヒドロキシエチルアミノベンゼン、4-ジアゾ-1-ジエチルアミノ-3-メトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノベンゼン、4-ジアゾ-1-モルホリノ-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-トルイルメルカプト-2, 5-ジエトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-ヒペラジノ-2-メトキシ-5-クロルベンゼン、4-ジアゾ-1-(N, N-ジオクチルアミノカルボニル)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(4-tert-オクチルフェノキシ)ベンゼン、4-ジアゾ-1-(2-エチルヘキサノイルピペリジノ)-2, 5-ジブトキシベンゼン、4-ジアゾ-1-[α -(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルピペリジノ]ベンゼンなど。

【0043】本発明においては、一般式(1)で表されるカプラーと共に、色相調整等の目的で、必要に応じて、塩基性雰囲気中でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成する公知のカプラーを併用することもできるが、使用する全カプラーの50重量%以上が一般式

(1)で表されるカプラーであることが好ましい。一般式(1)で表されるカプラーと併用することのできる公知のカプラーとしては、例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げられる。

【0044】レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシ-6-スルホ-ナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、ベンゾイルアセトニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、2-(3-[α -(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタンアミド]ベンゾアミド)フェノール、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス-(ヒパロイルアセトアミノメチル)ベンゼンなど。

【0045】本発明の感熱記録材料は、その使用前の生保存性を良好とするために、ジアゾ化合物をマイクロカプセルに内包させることが好ましい。この場合に使用されるマイクロカプセルは、常圧で40~95℃の沸点をもつ非水溶媒にジアゾ化合物、及び、互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に乳化分散した後、

反応容器を減圧にしながら系を昇温して溶媒を留去しつつ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加又は重縮合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させることにより製造される。

【0046】本発明においては、特に、後記にするような、実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルを使用することが、良好なシェルフライフを得る点からみて好ましい。また、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。以下に、本発明におけるジアゾ化合物含有マイクロカプセル(ポリウレア・ポリウレタン壁)の製造方法について述べる。

【0047】まず、ジアゾ化合物はカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解させる。この場合の有機溶媒としては、ハロゲン化炭化水素類、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、ケトン類、エーテル類の中から選択させる少なくとも1種の溶媒が好ましい。芯溶媒中には、更に、多価イソシアネートが壁材として添加される(油相)。

【0048】一方、水相としては、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子を溶解した水溶液を用意し、次いで前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。このとき水溶性高分子は乳化分散の安定化剤として作用する。乳化分散を更に安定に行うために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0049】多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3~12 μ mで、壁厚みが0.01~0.3 μ mとなるように決定される。分散粒子径は0.2~10 μ m程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

【0050】水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい〔岩田敬治 編 ポリウレタンハンドブック日刊工業新聞社(1987)〕。

【0051】前記のジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成することの疎水性有機溶媒としては、沸点100~300℃の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニルのような芳香族炭化水素、塩素化パラフィンがトリキシリルフォスフェート、トリクレジルフォスフェートのようなリン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステルのようなカルボン酸エステル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類などが挙げられる。これらは2種

以上混合して用いてもよい。

【0052】カプセル化しようとするジアゾ化合物のこれらの溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いようとするジアゾ化合物の溶解性の高い低沸点溶媒を併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトンなどが挙げられる。また低沸点溶媒のみをカプセルの芯に用いた場合には、カプセル化反応中に溶媒は蒸散し、カプセル壁とジアゾ化合物が一体となって存在する、いわゆるコアレスカプセルが形成される。

【0053】マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホレンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビューレットあるいはイソシヌレート）の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。

【0054】更に、ポリオール又はポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中又は分散媒となる水溶性高分子溶液に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0055】このようにして調製されたカプセルの油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変性物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0056】これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変性するなどして反応性をなくしておくことが必要である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して0.

1%~5%、特に0.5%~2%であることが好ましい。

【0057】乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いることができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30~70℃に加温することが行われる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0058】また、反応中に改めて凝集防止用の分散剤を添加しても良い。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物含有マイクロカプセルを得ることができる。

【0059】本発明においては、ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で塩基性物質を加える。これらの塩基性物質は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ビリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。

【0060】これらの中でも、特に、N, N'-ビス〔3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス〔〔3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ〕プロピルオキシ〕ベンゼンなどのピペラジン類；

【0061】N-〔3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ〕プロピルモルホリン、1, 4-ビス〔〔3-モルホリノ-2-ヒドロキシ〕プロピルオキシ〕ベンゼン、1, 3-ビス〔〔3-モルホリノ-2-ヒドロキシ〕プロピルオキシ〕ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0062】本発明においては、ジアゾ化合物1重量部に対するカプラー成分及び塩基性物質の使用量は、それぞれ0.1~30重量部であることが好ましい。本発明においては、上記した塩基性物質の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、もしくは

最低発色温度を低くする物質があり、カプラー、塩基性物質、もしくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ化合物、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい状況を作るためのものである。

【0063】本発明の発色助剤に含まれるものとして、例えば低エネルギーで迅速かつ完全に熱現像が行われるように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物等を加えることができる。これらの化合物は、カプラー成分や塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度を可能とするものと考えられる。

【0064】本発明の発色助剤には熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50℃～150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カプラー、或いは塩基性物質等を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類が挙げられる。本発明の記録材料においては、熱発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、または、定着後の未印字部分の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。

【0065】上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0066】更に、感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。これらの酸化防止剤の具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公

報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平01-239282号公報、同04-291685号公報、同04-291684号公報、同05-188687号公報、同05-188686号公報、同05-110490号公報、同05-1108437号公報、同05-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報に記載されてる化合物を挙げることができる。

【0067】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1, 1-ビス-4-ヒドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0068】これらの酸化防止剤の添加量は、ジアゾ化合物1重量部に対して0.05～100重量部の割合であることが好ましく、特に0.2～30重量部であることが好ましい。上記した公知の酸化防止剤はジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカプラーや塩基性物質、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。また酸化防止剤を単独または複数併用することができるのは勿論である。また、保護層に添加または存在させることもできる。

【0069】これらの酸化防止剤は同一層に添加しなくてもよい。更にこれらの酸化防止剤を組み合わせる複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。

【0070】本発明に用いられるカプラーは、塩基性物質、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等により水溶性高分子と共に固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることが特に好ましい。好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプセルを調整する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる(例えば、特開昭59-190886号参照)。この場合、水溶性高分子溶液に対してカプラー、塩基性物質、発色助剤はそれぞれ5～40重量%になるように投

入される。分散されたあるいは乳化された粒子サイズは $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0071】本発明の記録材料には、定着後の地肌部の黄変を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることができる。このような遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、ジアゾ化合物1重量部に対して、遊離基発生剤を0.01～5重量部とすることが好ましい。

【0072】また同様に黄変を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることもできる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態をもつものである。それらの例としては、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミド化合物が挙げられる。

【0073】ビニルモノマーはジアゾ化合物1重量部に対して0.2～20重量部の割合で用いることが好ましい。前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることもできる。本発明では以上の素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0074】本発明の記録材料は、ジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、カプラー、及び塩基性物質、その他の添加物を含有した塗布液を調整し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、固型分 $2.5\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ の感熱層を設けることが好ましい。本発明の記録材料においては、マイクロカプセル、カプラー、塩基などが同一層に含まれていても良いが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特願昭59-177669号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0075】本発明の支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた、pHが5～9の中性紙（特願昭55-14281号記載のもの）、特開昭57-116687号記載されたステキヒトサイズ度とメートル坪量との関係を満たし、かつベック平滑度が90秒以上の紙、特開昭58-13

6492号に記載された光学的表面粗さが $8\mu\text{m}$ 以下で、かつ厚みが $30\sim 150\mu$ の紙、特開昭58-69091号に記載されている密度 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下でかつ光学的接触率が15%以上の紙、特開昭58-69097号に記載されたカナダ標準湿度（JIS P8121）で 400cc 以上に叩解処理されたパルプより抄造してなる塗布液のしみこみを防止した紙、特開昭58-65695号に記載のヤンキーマシンにより抄造された原紙の光沢面を塗布面とし発色濃度及び解像力を改良した紙。特開昭59-35985号に記載された原紙にコロナ放電処理を施し、塗布適性を改良した紙なども用いることができる。

【0076】また本発明で支持体として使用される合成樹脂フィルムは、現像過程での加熱に対しても変形せず、寸法安定性を有する公知の材料の中から任意に選択することができる。このようなフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等が挙げられる。これらは、単体であるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、 $20\sim 200\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0077】本発明においては、必要に応じて、感熱記録層上にサーマルヘッドで印字する際の、スティッキングやヘッド汚れ等を防止したり記録材料に耐水性を付与する目的で、感熱記録層上に、ポリビニルアルコール等を主成分とし、各種の顔料や離型剤等を添加した保護層（以下単に保護層と呼ぶ）を、感熱記録上に更に設けることが好ましい。

【0078】このようにして得られる本発明の感熱記録材料の記録面にサーマルヘッド等で加熱すると、ポリウレタンあるいはポリウレタンのカプセル壁が軟化し、カプセル外のカプラーと塩基化合物がカプセル内に進入して発色する。記録後は、ジアゾ化合物の吸収波長の光と照射することにより、ジアゾ化合物が分解してカプラーとの反応性を失うため、画像の定着が行なわれる。

【0079】定着用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯などが用いられる。この発行スペクトルは、記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルとはほぼ一致していることが、効率良く光定着させることができるので好ましい。また、本発明の感熱記録材料は、原稿を用いて露光し、画像形成部以外のジアゾ化合物を分解して潜像を形成させた後、記録材料を加熱して現像し、画像を得ることができる。

【0080】本発明のジアゾ感熱記録材料は多色の感熱記録材料とすることもできる。この多色感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-24

7447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号、同5-34860号等に記載されている。具体的には異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なる2種のジアゾ化合物をそれぞれのジアゾ化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層2層(B層、C層)と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層とを積層した多色感熱記録材料が好ましい。すなわち、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物を含む第1の感熱記録層(A層)、極大吸収波長 $360\text{nm} \pm 20\text{nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第2の感熱記録層(B層)、極大吸収波長 $400 \pm 20\text{nm}$ であるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第3の感熱記録層(C層)とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0081】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層(C層)を加熱し、該層に含まれるジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。次に $400 \pm 20\text{nm}$ の光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾ化合物を分解させたのち、第2の感熱記録層(B層)が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。さらに $360 \pm 20\text{nm}$ の光を照射してB層に含まれているジアゾ化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層(A層)が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。本発明のジアゾ感熱記録材料は上記のような多色感熱記録材料とすることが好ましい。

【0082】本発明の記録材料を多色感熱記録材料とした場合には、感熱記録層相互の混色を防止するために、中間層を設けることができる。この中間層はゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子化合物からなり、適宜、各種添加剤を含んでもよい。塗布量は $2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらには $4 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。また、その膜厚は $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。

【0083】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」と「重量部」を有為観する。

【実施例1】

(1) 記録紙の作成

(ジアゾ化合物含有カプセル液Aの調製): 酢酸エチル19部に本発明に係るジアゾ化合物である(A-3)

2. 8部、トリクレジルフォスフェート10部を添加して均一に混合した。次いでこの混合液に壁剤としてタケネートD-110N(武田薬品工業製)7.6部を加えて均一に混合し、I液を得た。次に、このI液にフタル化ゼラチンの8重量%水溶液46.1部、水17.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの10%水溶液2部を加え、 40°C 、 10000r. p. m. で10分間乳化分散した。得られた乳化物に水20部を加えて均一化した後、攪拌しながら 40°C で3時間カプセル化反応を行わせてカプセル液Aを得た。カプセルの粒径は $0.85\mu\text{m}$ であった。

【0084】(カプラー乳化分散液Bの調製): 酢酸エチル10.5部に明細書中で具体例として記載したピラゾロン化合物(B-24)3.0部、1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサンを4.0部、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノールを8.0部、トリフェニルグアニジン4.0部、トリクレジルフォスフェート0.64部、マレイン酸ジエチルエステル0.32部を溶かしII液を得た。次に、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液49.1部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10%水溶液9部、水35部を 40°C で均一に混合した中にII液を添加しホモジナイザーを用いて 40°C 、 10000r. p. m. で10分間乳化分散した。得られた乳化物を 40°C で2時間攪拌して酢酸エチルを除いた後、揮散した酢酸エチルと水の重量を加水により補い、カプラー/塩基乳化液Bを得た。

【0085】(塗布液Cの調液): カプセル液A6部、水4.4部、石灰処理ゼラチンの15重量%水溶液1.9部を 40°C で均一に混合した後、カプラー/塩基乳化液B8.3部を添加し、均一に混合し、感熱記録層塗布液Cを得た。

(保護層塗布液Dの調液): ポリビニルアルコール(重合度1700、鹸化度88%)10%水溶液32部、水36部を均一に混合し、保護層塗布液Dを得た。

【0086】(塗布): 上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上に、ワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に、順次塗布と 50°C での乾燥を行い、目的のジアゾ感熱記録材料を得た。固形分としての塗布量は、各々 $6.4\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.05\text{g}/\text{m}^2$ であった。

【0087】(2) 画像記録

(熱記録): 京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST型)を用い、単位面積あたりの記録エネルギーが $0 \sim 40\text{mJ}/\text{mm}^2$ となるようにサーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決めジアゾ感熱記録層に熱印字

し、画像を得た。

(光定着) : 熱記録後、発光中心波長が365nm、出力40Wの紫外線ランプを用いて15秒間全面光照射した。

【0088】(3) 記録紙の性能試験

(画像の色相) : 画像記録思量の色相評価を分光光度計(反射)による極大吸収波長(nm)の測定と目視により行った。極大吸収波長が530~540nmの領域によるものはマゼンタとして良好な色相と判断した。但し、吸収スペクトルの波形が著しく異なるものはこの限りではない。

【0089】(生保存性試験) : 画像記録前の試料を、60℃で30%RHの条件下に72時間連続で強制保存した後に、画像記録を行い、画像部のマゼンタ濃度 M_1 、非画像部のイエロー濃度 Y_1 をマクベス反射濃度計により測定した。上記の保存性試験の操作を行わない試料の画像記録を行い、画像部のマゼンタ濃度 M_0 、非画像部のイエロー濃度 Y_0 をマクベス反射濃度計により測定した。画像部及び非画像部の生保存性を、上記強制保存試験後の濃度変化($M_1 - M_0$)及び($Y_1 - Y_0$)を目安として示した。この値が小さい程、記録材料の使用前の生保存性が良好であることを示す。

(耐光性試験) : 画像記録した試料を32000LUXの蛍光灯耐光性試験機で72時間連続で光照射し画像部及び地肌部の変褪色試験を行った。画像濃度測定はマクベス濃度計にて初期の反射濃度が約1.1の濃度変化を調べた。

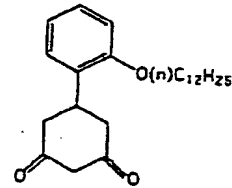
【0090】〔実施例2~5〕実施例1で用いたカプラー(B-24)の代わりに本発明に係るピラゾロン化合物(B-21:実施例2)、(B-31:実施例3)、(B-42:実施例4)、(B-14:実施例5)を用いてそれぞれカプラー乳化分散液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録紙の性能試験を行った。

【0091】〔比較例1~3〕実施例1で用いたカプラー(B-3)の代わりに、下記化合物A(比較例1)、化合物B(比較例2)、化合物C(比較例3)を用いてそれぞれカプラー乳化分散液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録紙の性能試験を行った。

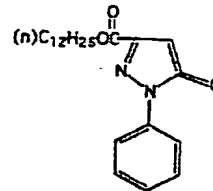
【0092】

【化17】

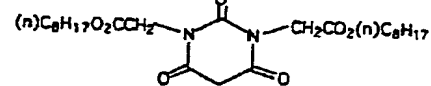
化合物A



化合物B



化合物C



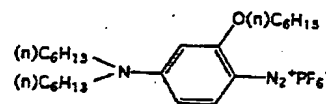
【0093】〔実施例6~10〕実施例1で用いたジアゾ化合物(A-3)の代わりに本発明に係るジアゾ化合物(A-4:実施例6)、(A-18:実施例7)、(A-1:実施例8)、(A-6:実施例9)、(A-15:実施例10)を用いてカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録紙の性能試験を行った。

【0094】〔比較例4~9〕実施例1で用いたジアゾ化合物(A-3)の代わりに下記化合物D、化合物Eを用い、カプラー(B-4)の代わりに上記化合物A、化合物B、化合物Cを用いて、下記の組み合わせを用いてカプラー乳化分散液とカプセル液を得た他は実施例1と同様な操作を行い、記録紙の性能試験を行った。

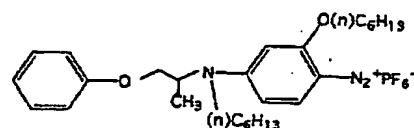
【0095】

【化18】

化合物D



化合物E



【0096】

カプラー
化合物A
化合物B
化合物C

ジアゾ化合物
比較例4 : 化合物D
比較例5 : "
比較例6 : "

比較例7: 化合物E

比較例8: //

比較例9: //

記録紙の性能試験結果を下記表に示す。画像部の色相については、下記表1に示した。

【0097】

【表1】

	カプラーNo	ジアゾNo	λ_{max}	色相
実施例 1	B-21	A-1	532	マゼンタ
実施例 2	B-19	A-2	532	マゼンタ
実施例 3	B-23	A-5	532	マゼンタ
実施例 4	B-24	A-5	534	マゼンタ
実施例 5	B-25	A-5	536	マゼンタ
実施例 6	B-26	A-5	537	マゼンタ
実施例 7	B-12	A-5	536	マゼンタ
実施例 8	B-10	A-5	537	マゼンタ
比較例 1	化合物A	A-4	487	橙
比較例 2	化合物B	A-4	543	赤紫
比較例 3	化合物C	A-4	485	橙
比較例 4	化合物A	化合物D	530	マゼンタ
比較例 5	化合物B	化合物D	570	紫
比較例 6	化合物C	化合物D	538	マゼンタ
比較例 7	化合物A	化合物E	532	マゼンタ
比較例 8	化合物B	化合物E	568	紫
比較例 9	化合物C	化合物E	530	マゼンタ

【0098】生保存性試験結果は下記表2に示した。

【0099】

【表2】

化合物A

化合物B

化合物C

	画像部濃度変化	非画像部濃度変化
実施例 1	-0.08	0.00
実施例 2	-0.07	+0.01
実施例 3	-0.08	0.00
実施例 4	-0.08	+0.01
実施例 5	-0.08	0.00
実施例 6	-0.07	0.00
実施例 7	-0.07	0.00
実施例 8	-0.07	+0.01
比較例 1	-0.09	+0.01
比較例 2	-0.08	+0.01
比較例 3	-0.13	+0.01
比較例 4	-0.16	+0.10
比較例 5	-0.15	+0.09
比較例 6	-0.15	+0.11
比較例 7	-0.14	+0.07
比較例 8	-0.14	+0.08
比較例 9	-0.15	+0.08

【0100】耐光性試験の結果は下記表3に示した。

【0101】

【表3】

	画像部残存率	非画像部濃度変化
実施例 1	94	+0.01
実施例 2	95	+0.01
実施例 3	93	+0.01
実施例 4	92	+0.02
実施例 5	93	0.00
実施例 6	94	+0.01
実施例 7	94	+0.01
実施例 8	94	+0.02
比較例 1	68	+0.03
比較例 2	98	+0.04
比較例 3	94	+0.03
比較例 4	68	+0.05
比較例 5	98	+0.06
比較例 6	94	+0.05
比較例 7	68	+0.06
比較例 8	98	+0.06
比較例 9	94	+0.06

【0102】これらの結果から、本発明のピラゾロン化合物とジアゾ化合物とを用いた実施例の感熱記録材料は、いずれも優れたマゼンタ系色相を有する画像が得られ、画像部、非画像部の耐光性に優れ、且つ、地肌白色度の高い優れた生保存性を示すことがわかった。一方、類似の構造を有する化合物をカプラーとして用いた比較例の感熱記録材料は得られる色相もまちまちで、生保存性、特に白色部分の生保存性が低く、耐光性も不十分であった。

【0103】〔実施例11〕以下に、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色を独立に熱記録し、フルカラーの画像を再現することのできる本発明における多層多色感熱記録材料の作製例を示す。

(1) シアン感熱発色層(A層)用塗布液の調製

(電子供与性無色染料を含有するカプセル液の調製)

1. A層-1

電子供与性無色染料のインドリルフタリド化合物〔3-(4-ジエノプロピルアミノフェニル)-2-アセチルアミノフェニル〕-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド〕3部を酢酸エチル20部に溶解させた後、これにアルキルナフタレン〔ジソプロピルナフタレン〕(高沸点溶媒)20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンの1対3の付加物(タケネートD-110N:商品名、武田薬品工業製)20部を添加して均一に攪拌し、電子供与性無色染料の溶液を調製した。

【0104】2. A層-2

フタル化ゼラチン6%の水溶液54部中に、ドテシルスルホン酸ナトリウム2重量%の水溶液2部を添加して調製した液に、上記の電子供与性無色染料の溶液を加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散し、乳化分散液を得た。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を攪拌しながら50℃に加熱し、マイクロカプセルの平均粒子径が1.6 μ mとなるようにカプセル化反応を3時間行わせてカプセル液を得た。

【0105】(電子受容性化合物乳化分散液の調製)電子受容性化合物であるビスフェノールPをポリビニルアルコール4%水溶液150部中に加えた後、ボールミルにて24時間分散して分散液を作製し、フタル化ゼラチン15%の水溶液45部及びドデシルスルホン酸ナトリウム10%の水溶液5部を混合した溶液に投入し、ホモジナイザーを使用して10分間乳化し、乳化分散液を得た。

(塗布液の調製)電子供与性無色染料を含有するカプセル液と電子受容性化合物乳化分散液とを、重量比で1対4となるように混合して塗布液を得た。

【0106】(2) マゼンタ感熱発色層(B層)用塗布液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製)本発明に係るジアゾ化合物(A-1)(365nmの波長の光で分解)2.0部を、酢酸エチル20部に溶解した後、更にアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にタケネートD-110N(カプセル壁剤)15部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、ポリビニルアルコール(重合度1700でケン化度88%のもの)6%の水溶液54部と、ドデシルスルホン酸ナトリウム2%の水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合し、攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が1.1 μ mとなるように3時間カプセル化反応を行わせてカプセル液を得た。

【0107】(カプラー乳化分散液の調製)本発明に係るカプラーである(B-21)2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン2部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を、酢酸エチル10部中に溶解した。得られた溶液を、ゼラチン6重量%の水溶液50gとドデシルスルホン酸ナトリウム2%の水溶液2gを混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、乳化分散液を得た。

(塗布液の調製)ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー乳化分散液を重量比で2対3となるように混合して、塗布液を得た。

【0108】(3) イエロー感熱発色層(C層)用塗布

液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート(ジアゾ化合物: 420nmの波長の光で分解) 3.0部を酢酸エチル20部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤としてタケネートD-110Nを15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチン6%の水溶液54部とドテシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合した溶液を、更に攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が1.3 μ mとなるように3時間カプセル化反応を行わせてカプセル液を得た。

【0109】(カプラー乳化分散液の調製) 2-クロロ-5-(3-(2,4-ジメトキシベンチル)フェノキシプロピル)アセトアニリド2部、実施例1のピラゾロン化合物(B-21)2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン1部、トリクレジルホスフェート0.3部及びマレイン酸ジエチル0.1部を酢酸エチル10部中に溶解し、ゼラチン6%の水溶液50gとドテシルスルホン酸ナトリウム2%の水溶液2gを混合した水溶液中に投入した後、ホモジナイザーを用いて10分間乳化し、乳化分散液を得た。

(塗布液の調製) ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー乳化分散液とを、重量比で2対3となるように混合して、塗布液を得た。

【0110】(4) 中間層用塗布液の調製

ゼラチン(＃750: 商品名、新田ゼラチン株式会社製) 24重量%水溶液に、アクリル-スチレン系樹脂製中空カプセル(ローベークOP-62: 商品名、ロームアンド・ハース社製) 2.4gを加えて均一に混合し、中間層用塗布液を得た。

【0111】(5) 保護層用塗布液の調製

イタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318: 商品名、クラレ株式会社製) 6%の水溶液100gと、エポキシ変性ポリアミド(FL-71: 商品名、東邦化学株式会社製) 30%の分散液10gとを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40%の分散液(ハイドリンZ: 商品名、中京油脂株式会社製) 15gを添加して保護層液を得た。

バック層用塗布液

ゼラチン4%水溶液1, 200gをバック層用塗布液として使用した。

下塗層を設けた支持体の調製

厚さ175 μ mのポリエチレンテレフタレート(PET)の両面にSBRラテックスを固形分重量で0.3g/ m^2 となるように塗布した後、下記の下塗層用塗布液を片面当たり

の固形分重量が0.1g/ m^2 となるように両面に塗布して下塗層を設けた支持体を得た。

下塗層用塗布液の調製

ゼラチン5%水溶液(＃810: 新田ゼラチン株式会社製) 200g、粒子径2 μ mのポリメチルメタクリレート樹脂粒子を5%分散したゼラチン分散物0.5g、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン3%水溶液1.0g、スルホン酸ジ(2-エチル)ヘキシル2%水溶液1.0gを混合して下塗り層塗布液を得た。

【0112】(6) 多色感熱記録材料の作製

既に調製した、下塗り層を設けた透明支持体の一方の面に固形分重量で1.8g/ m^2 (乾燥後の厚さとして10 μ m)となるようにバック層用塗布液を塗布・乾燥した。次いで、他方の面に、スライドタイプホッパー式ビード塗布装置を使用して、スライド上で、支持体側から順にシアン感熱発色層液、中間層液、マゼンタ感熱発色層液、中間層液、イエロー感熱発色層液及び保護層液となるように多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が6.1g/ m^2 、マゼンタ感熱記録層が7.8g/ m^2 、中間層が(ゼラチン1.2g/ m^2 、中空カプセル1.2g/ m^2) 2.4g/ m^2 、イエロー感熱記録層が7.2g/ m^2 、及び保護層が2.0g/ m^2 となるように各塗布液を塗布した。

【0113】(7) 画像記録

得られた記録材料を用い、下記のようにして記録した。サーマルヘッドKST型(商品名、京セラ株式会社製)を用い、単位面積当たりの記録熱エネルギーを印加電圧及びパルス幅を調節して、得られた記録材料にマクベス濃度計で測定した画像部の濃度が0.5となるようにイエローの画像を記録した。次いで、発光中心波長420nm及び出力40Wの紫外線ランプ下に10秒間曝して、イエロー感熱発色層を光定着した後、サーマルヘッドの記録熱エネルギーを印加電圧及びパルス幅で調節し、更に、マクベス濃度計で測定した画像部の濃度が0.5となるようにマゼンタの画像を記録した。次に、発光中心波長が365nmで出力40Wの紫外線ランプ下に30秒間曝し、マゼンタ感熱発色層を光定着した後サーマルヘッドの記録熱エネルギーを印加電圧及びパルス幅で調節してマクベス濃度計で測定した画像部の濃度が0.5となるようにシアン画像を記録した。この結果、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は黒色に発色した。

【0114】〔実施例12〕実施例11のカプラー(B-21)をカプラー(B-12)にかえ、ジアゾ化合物(A-1)をジアゾ化合物(A-5)をかえた他は、実

実施例11と同様にしてフルカラーの多層多色感熱記録材料を得て、実施例12とした。実施例11と同様に画像記録を行った。

【0115】〔比較例10〕実施例11のカプラー（B-21）を比較例化合物Aに、ジアゾ化合物（A-3）を比較例化合物Eにかえた他は、実施例11と同様にしてフルカラーの多層多色感熱記録材料を得て、比較例10とした。実施例11と同様に画像記録を行った。実施例11、12及び比較例10で得られた試料について、実施例1と同様に色相、生保存性、耐光性試験を行った。但し、蛍光灯の照射時間を240時間に変更した。結果を下記表4～6に示す。画像部の色相については、下記表4に示した。

【0116】

【表4】

	カプラーNo	ジアゾNo	λ_{max}	色相
実施例11	B-21	A-1	532	マゼンタ
実施例12	B-12	A-5	531	マゼンタ
比較例10	化合物A	化合物E	530	マゼンタ

【0117】生保存性試験結果は下記表5に示した。

【0118】

【表5】

	画像部濃度変化	非画像部濃度変化
実施例11	-0.08	0.00
実施例12	-0.07	0.00
比較例10	-0.15	+0.08

【0119】耐光性試験の結果は下記表6に示した。

【0120】

【表6】

	画像部残存率	非画像部濃度変化
実施例11	97	+0.01
実施例12	96	+0.01
比較例10	91	+0.08

【0121】表4～6に明らかなように、フルカラーの多層多色感熱記録材料に本発明に係るピラズロン化合物をカプラーとして用いた場合にも、良好なマゼンタ系の発色色相が得られ、発色濃度の低下が少なく、且つ地肌白色度が高く優れた生保存性を示し、画像部、非画像部の耐光性に優れていた。一方、比較例の感熱記録材料は、耐光性が不充分であることがわかった。

【0122】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料は、高品位のマゼンタ系画像を得ることができ、且つ、画像部、非画像部の耐光性に優れ、地肌白色度が高く優れた生保存性を示す。